

FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP9255879

Publication date: 1997-09-30

Inventor: NAKAZAWA KEIICHI; MIYAMOTO AKIRA

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08K3/22; C08K3/00; C08K5/13; C08K5/136; C08K5/56;
C08L25/02; C08L101/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L25/00;
C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08K3/22; C08K5/136;
C08K5/56; C08L25/02

- european:

Application number: JP19970004367 19970114

Priority number(s): JP19970004367 19970114; JP19960005536 19960117

Report a data error here.

Abstract of JP9255879

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition comprising a thermoplastic resin, a flame retardant and superparticles of a specific compound, capable of keeping mechanical characteristics of the resin and moldability, having excellent flame resistance, reduced in gas generating amount in burning and molding and processing and useful for household electric appliances, automobile parts, etc. **SOLUTION:** This composition contains (A) 99-40 pts.wt. thermoplastic resin such as styrene-based resin, (B) 1-60 pts.wt. flame retardant such as halogen-based flame retardant and (C) superparticles of a complex or metal oxide (e.g. acetylacetone complex or oxide of Al, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, or Zr, having <100nm average particle diameter) in an amount of 20-0.001 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the components A and B.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255879

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 101/00 | LSY | | C 0 8 L 101/00 | LSY |
| C 0 8 K 3/22 | KAE | | C 0 8 K 3/22 | KAE |
| 5/136 | KAU | | 5/136 | KAU |
| 5/56 | KCF | | 5/56 | KCF |
| C 0 8 L 25/02 | KFV | | C 0 8 L 25/02 | KFV |
| 審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平9-4367

(22) 出願日 平成9年(1997)1月14日

(31) 優先権主張番号 特願平8-5536

(32) 優先日 平8(1996)1月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中沢 桂一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 宮本 朗

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 少量の難燃剤の配合で効果的な難燃性を与えることにより環境に対する悪影響を低減した難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂 (例えばスチレン系樹脂など) 99~40重量部、(B) 難燃剤1~60重量部、(A)と(B)の合計100重量部に対して、

(C) 鉛体および/または金属酸化物 (例えばアセチルアセトナート亜鉛など) の超微粒子10~0.01重量部、からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂99～40重量部、(B) 難燃剤1～60重量部、(A)と(B)の合計100重量部に対して、(C) 錯体および／または金属酸化物超微粒子20～0.001重量部、からなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂組成物における(C)成分の平均粒径が100nm未満であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂組成物における(B)成分がハロゲン系難燃剤であり、(C)成分がAl、Ba、Be、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Sc、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zrから選ばれる金属成分からなる錯体および／または金属酸化物の超微粒子であることを特徴とする請求項1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 金属酸化物超微粒子が、樹脂組成物中に配合した有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることにより得られるものであることを特徴とする請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 (A)成分がスチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 錯体がアセチルアセトン錯体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、錯体および／または金属酸化物の超微粒子が配合されることにより自己消火性が著しく向上した難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れることから自動車部品、家電部品、OA機器部品をはじめとして多岐の分野で使用されている。しかし、近年火災に対する熱可塑性樹脂の安全性への要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器などに対する米国UL(アンダーライタース・ラボラトリー)垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなり、成形性と耐衝撃性を保持しつつ、難燃性を向上させる技術開発が強く望まれている。

【0003】また、熱可塑性樹脂にハロゲン系、リン系、あるいは無機系の難燃剤を配合すると成形性や成形体の機械的物性が損なわれることがある。さらに、従来の難燃化技術の主流であるハロゲン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物、またはハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを熱可塑性樹脂に配合

した難燃性熱可塑性樹脂組成物は、燃焼時または成形加工時にハロゲン系ガスが発生するために問題視されている。そこで燃焼時あるいは成形加工時にハロゲン系ガスが発生しないか、もしくはハロゲン系ガスの発生量が低減された難燃性樹脂組成物の要求が高まってきている。

【0004】従って、環境に対する悪影響を低減することはもとより、熱可塑性樹脂が本来有する成形性や機械的物性を維持するためには、熱可塑性樹脂に対して使用する難燃剤の添加量を少なくする事が大きな課題である。ハロゲン系難燃剤を用いて熱可塑性樹脂の燃焼時または成形加工時におけるハロゲン系ガスの発生量を低減させるために、特開昭60-86143号公報には含ハロゲン系難燃剤を含有するスチレン系樹脂にハイドロタルサイトを併用する方法、特開昭62-199654号公報には含ハロゲン系難燃剤を含有するスチレン系樹脂にA型ゼオライトを併用する方法、特開平3-265641号公報にはポリ塩化ビニル樹脂にハロゲン系難燃剤と硫化亜鉛または酸化亜鉛を併用すること、特開平7-316406号公報にはポリエステル系樹脂にハロゲン系難燃剤と硫化亜鉛を併用する方法が開示されているが、いまだに十分に満足できる性能のものは得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少量の難燃剤の添加量で効果的な難燃性を付与することにより、環境に対する悪影響が低減された難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来使用されている難燃剤にさらに錯体および／または金属酸化物超微粒子を配合することにより、少量の難燃剤で難燃性を著しく向上させることができるを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

(1) (A) 熱可塑性樹脂99～40重量部、(B) 難燃剤1～60重量部、(A)と(B)の合計100重量部に対して、(C) 錯体および／または金属酸化物超微粒子20～0.001重量部、からなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(2) 樹脂組成物における(C)成分の平均粒径が100nm未満であることを特徴とする上記1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(3) 樹脂組成物における(B)成分がハロゲン系難燃剤であり、(C)成分がAl、Ba、Be、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Sc、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zrから選ばれる金属成分からなる錯体および／または金属酸化物の超微粒子であることを特徴とする上記1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(4) 金属酸化物超微粒子が、樹脂組成物中に配合した有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることにより得られるものであることを特徴とする上記1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(5) (A)成分がスチレン系樹脂であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(6) 錯体がアセチルアセトン錯体であることを特徴とする上記1~5のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【0007】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の樹脂組成物を構成する(A)成分は熱可塑性樹脂であり、例えば、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、フッ素系樹脂および各種の熱可塑性エラストマーなどの単独もしくは二種以上を混合したものが使用できる。

【0008】これらの中でスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂及びポリ塩化ビニル系樹脂が好適である。上記のスチレン系樹脂としては、一般に成形用として使用されているもの、例えば、スチレンの単重合体(PS)のほか、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、メチルメタクリレート・スチレン共重合体(MS)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS)、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性スチレン樹脂、さらには、スチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂、 α -メチルスチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂などを挙げることができる。

【0009】ここで、スチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂としては、例えば、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体(ABS)、アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム共重合体(AAS)、アクリロニトリル・スチレン・塩素化ポリエチレン共重合体(ACS)、アクリロニトリル・スチレン・エチレン-プロピレンゴム共重合体(AES)、アクリロニトリル・スチレン・エチレン-酢酸ビニル共重合体、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性ABS樹脂等を包含し、また、 α -メチルスチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂は、スチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂のスチレン部分が α -メチルスチレンに置き変わった α -メチルスチレン・アクリロニトリル系共重合樹脂を挙げることができる。

【0010】上記のポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,

3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。上記のポリカーボネート系樹脂としては、例えば、種々の二価フェノール化合物とホスゲンの反応(ホスゲン法)、あるいは、二価フェノール化合物と炭酸ジエステルとの反応(エステル交換法)などの公知の製造方法によって得られたポリカーボネートであり、好ましくは二価フェノール化合物として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどを使用したポリカーボネートが好ましく、特に好ましくは二価フェノール化合物として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(すなわちビスフェノールA)が使用されたポリカーボネートである。

【0011】上記のオレフィン系樹脂としては、一般に成形用として使用されているもの、例えば、超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレン樹脂、酢酸ビニル含有量が0.1~25重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン単独重合体、エチレン含有量が2~40モル%の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含有量が0.5~10モル%の結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレン・プロピレンラバー、エチレン・プロピレン・ジエンラバーなどを挙げることができる。

【0012】上記のメタクリル系樹脂としては、例えば、メチルメタクリレート単独重合体の他、メチルメタクリレートにスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、各種のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどの他のモノマーを共重合させて各種の性能を改良したメタクリル樹脂、さらにはアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを主成分とする重合体あるいはブタジエンを主成分とする重合体にメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、各種のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどをグラフト共重合した耐衝撃性メタクリル樹脂などが挙げられる。

【0013】上記のポリ塩化ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル単独重合体の他、塩化ビニルにエチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等をモノマーとして重合させて得られた共重合体や、ポリ塩化ビニルにMBS樹脂、ABS樹脂、ニトリルゴム、塩素化ポリエチレン、EVA-PVCグラフト共重合体、さらには各種の可塑剤を添加した改質ポリ塩化ビニル樹脂を挙げることができる。

【0014】これらの熱可塑性樹脂は、重量平均分子量

(Mw)が10,000~1,000,000、好ましくは50,000~800,000の範囲にあるもの、特に100,000~500,000の範囲にあるものが、成形性に優れるので好適である。また、これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0015】本発明で使用される(B)成分は難燃剤であり、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤を好ましく使用することができる。本発明において、難燃剤の量は1~60重量部であり、好ましくは3~40重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。難燃剤の量が少なすぎると難燃効果が不十分であり、多すぎると成形上支障が生じ、また経済的にも不利である。

【0016】上記のハロゲン系難燃剤としては、特に限定されないが、臭素含有量が40重量%以上の臭素系難燃剤であることが好ましく、例えば、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテルなどが挙げられ、好ましくは、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのオリグマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、及び含ハロゲンリン酸エステルなどである。

【0017】好ましいハロゲン系難燃剤をさらに詳しく例示すると、ヘキサブロモシクロデカン、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモビフェニル、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ペンタブロモフタル酸無水物、ペンタブロモフェニルプロピルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールS、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、デカブロモジフェニルエタン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(ペンタブロモフェノキシ)エタン、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステルなどのハロゲン系難燃剤である。

【0018】上記ハロゲン系難燃剤は一種のみならず二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、ハロゲン系難燃剤はアンチモン含有化合物、好ましくは三酸化アンチモンを併用すると難燃効果が大きくなり好ましい。本発明の樹脂組成物全量中に、ハロゲン系難燃剤とアンチモン含有化合物の合計添加量は1~45重量%であることが好ましい。このうちハロゲン系難燃剤の添加量は1~30重量%、好ましくは5~20重量%の範囲であり、また、アンチモン化合物の添加量は0~15

重量%、好ましくは0~8重量%である。

【0019】上記のリン系難燃剤としては、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル、赤リン、およびポリリン酸アンモニウム系化合物が使用でき、より具体的には、トリフェニルホスフェート、メチルネオペンチルホスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジホスファイト、メチルネオペンチルホスホネート、フェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、ジシクロペンチルハイポジホスフェート、ジネオペンチルハイポホスファイト、フェニルピロカテコールホスファイト、エチルピロカテコールホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェートなどが使用できる。

【0020】また、前記赤リンは、一般の赤リンの他にその表面をあらかじめ水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物および熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0021】また、有機リン化合物としては、特にヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルが好ましく、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを主体にヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物をも含むことができる。上記の無機系難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物などの無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどを挙げることができる。

【0022】本発明における(C)成分は錯体および/または金属酸化物の超微粒子であるが、本発明においては樹脂組成物中におけるこれら超微粒子の平均粒径が100nm未満である場合において、特に優れた燃焼抑止効果やドリップ防止効果が得られる。また、本発明においては、錯体および/または金属酸化物の超微粒子の粒径が100nm未満の場合を特に超微粒子と呼ぶことにする。また、樹脂組成物中におけるこれら超微粒子は、その平均粒径が50nm以下であることがより好ましく、さらに好ましくは30nm以下である。

【0023】ここで、平均粒径は次のように測定した。作製した熱可塑性樹脂組成物、即ち、熱可塑性樹脂-超微粒子複合体をウルトラマイクロトームを用いて超薄片を

作製し、この切片をコロジオン支持膜を張り付けた銅製グリッド上にのせ、カーボン蒸着処理を行って、透過型電子顕微鏡観察用試料とした。超薄切片の厚みは50 nm以上100 nm以下である。透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製；JEM-1200EX）を用いて加速電圧100 kVで観察倍率5万倍あるいは10万倍で行い、写真倍率20万倍あるいは40万倍にした写真を用いた。次に、この写真を用いて写真中の超微粒子の直径の算術平均を平均粒径とした。また、上記熱可塑性樹脂-超微粒子複合体中に超微粒子の二次凝集体が含まれる場合は、二次凝集体の最大径を粒径とした。

【0024】本発明で使用される錯体は、金属にβ-ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、ケトアルコール類、アミノアルコール類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物である。この配位子となる化合物としては、例えば、アセチルアセトン、N, N'-ビス（1-メチル-3-オキソブチリデン）エチレンジアミン、3-（（2-アミノエチル）アミノ）-1-アプロパノール、3-（（アミノエチルイミノ-2-ブタンオキシム、アラニン、N, N'-ビス（2-アミノベンジリデン）エチレンジアミン、α-アミノ-α-メチルマロン酸、2-（（3-アミノプロピル）アミノ）エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1, 3, 5-ヘキサントリオン、5, 5'-（1, 2-エタンジイルジニトリロ）ビス（1-フェニル-1, 3-ヘキサンジオン）、1, 3-ビス（ビス[2-（1-エチルベンズイミダゾリル）メチル]アミノ）-2-アプロパノール、1, 2-ビス（ピリジン-α-アルジミノ）エタン、1, 3-ビス（ビス（2-ピリジルエチル）アミノメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（ビス（2-ピリジルエチル）アミノメチル）フェノール、2, 2'-ビビペリジン、2, 6-ビス（ビス（2-ピリジルメチル）アミノメチル）-4-メチルフェノール、2, 2'-ビピリジン、2, 2'-ビピラジン、ヒドロトリス（1-ピラゾリル）ホウ酸イオン、カテコール、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカン、3, 4:9, 10-ジベンゾ-1, 5, 8, 12-テトラアザシクロテトラデカン-1, 11-ジエン、2, 6-ジアセチルピリジンジオキシム、ジベンジルスルフィド、N-（2-（ジエチルアミノ）エチル）-3-アミノ-1-アプロパノール、o-フェニレンビス（ジメチルアルシン）、o-フェニレンビス（ジメチルホスフィン）、2-（2-（ジメチルアミノ）エチルチオ）エタノール、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、N, N'-ジメチル-1, 2-シクロヘキサンジアミン、ジメチルグリオキシム、1, 2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジアセチルモノオキシムイミノ）アロパン、3, 3'-トリメチレンジニト

ロビス（2-ブタンオキシム）1, 5-ジアミノ-3-ペンタノールジビバロイルメタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、ジエチルジチオカルバミン酸イオン、N, N'-ビス（2-（N, N'-ジエチルアミノエチル）アミノエチル）オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7-ヒドロキシ-4-メチル-5-アザヘプト-4-エン-2-オン、エチレンジアミン、エチレンビス（グアニド）、N', N'-エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、2-アミノエタノール、N, N'-エチレンビス（3-カルボキシサリチリデンアミン）、1, 3-ビス（3-ホルミル-5-メチルサリチリデンアミノ）アロパン、3-グリシルアミノ-1-アプロパノール、グリシン、グリシルグリシン、トリグリシン、N'-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヒスチジン、5, 26:13, 18-ジイミノ-7, 11:20, 24-ジニトロジベンゾ[c, n]-1, 6, 12, 17-テトラアザシクロドコシン、2, 6-ビス（N-（2-ヒドロキシフェニル）イミノメチル）-4-メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン-N, N"-ジ酢酸、1, 2-ジメチルイミダゾール、3, 3'-エチレンビス（イミノメチリデン）-ジ-2, 4-ペンタンジオン、N, N'-ビス（5-アミノ-3-ヒドロキシベンチル）マロンアミド、メチオニン、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、メチルイミノジ酢酸、1, 1-ジシアノエチレン-2, 2-ジチオール、1, 8-ナフチリジン、3-（2-ヒドロキシエチルイミノ）-2-ブタノンオキシム、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルホルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタメチルホルフィリン、シュウ酸、オキサミド、2-ピリジリアルドキシム、3-（2-（2-ピリジル）エチルアミノ）-1-アプロパノール、3-（2-ピリジルエチルイミノ）-2-ブタノンオキシム、2-ピコリルアミン、3-（2-ピリジメチルイミノ）-2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、3-n-アプロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、アロリン、2, 4-ペンタンジアミン、ピリジン、N, N'-ジピリドキシリデンエチレンジアミン、N-ピリドキシリデングリシン、ピリジン-2-チオール、1, 5-ビス（サリチリデンアミノ）-3-ペンタノール、サリチルアルデヒド、N-サリチリデンメチルアミン、サリチル酸、N-（サリチリデン）-N'-（1-メチル-3-オキソブチリデン）エチレンジアミン、サリチリデンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-ビフェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2-メチル-2-（2-ベンジルチオエチル）エチレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘプタンジアミン、N, N'-ジサリ

チリデンエチレンジアミン、N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキシム、N, N'-ジサリチリデン-*o*-フェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデントリメチレンジアミン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、テトラベンゾ[b, f, j, n]-1, 5, 9, 13-テトラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ[b, i]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、6, 7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジシクロヘプタ[b, j]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデセン、4, 6, 6-トリメチル-3, 7-ジアザノン-3-エン-1, 9-ジオール、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル)アミン、2, 2': 6', 2''-テルピリジン、5, 7, 7, 12, 14, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、テトラヒドロフラン、トリス(2-ピリジルメチル)アミン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)オキサミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、all-cis-5, 10, 15, 20-テトラキス{2-(2, 2'-ジメチルプロピオンアミド)フェニル}ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン、1, 4, 7-トリス(2-ピリジルメチル)-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒドロトリス(1-ピラゾリル)ボレイト、3, 3', 4-トリメチルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ酢酸、3, 3', 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、5, 10, 15, 20-テトラキス(p-トリポルフィリン)、チオ尿素等が挙げられる。

【0025】また、本発明で使用される錯体の中心金属は、Al、Ba、Be、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Sc、Si、Sm、Sn、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zrである場合が好ましく、特に好ましくはAl、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Fe、Mg、Pb、Si、Ti、Zn、Zrである。

【0026】さらに、本発明で使用される錯体は、樹脂に対する溶解性が高いほど最終的に得られる樹脂組成物中での錯体の平均粒径を小さくできるので難燃効果が高く、例えば、アセチルアセトン錯体、エチレンジアミン錯体、ビピペリジン錯体、ビピラジン錯体、シクロヘキサジアン錯体、テトラアザシクロテトラデカン錯体、エチレンジアミンテトラ酢酸錯体、エチレンビス(グアニド)錯体、エチレンビス(サリチルアミン)錯体、テトラエチレングリコール錯体、アミノエタノール錯体、グリシン錯体、トリグリシン錯体、ナフチリジン錯体、フェナントロリン錯体、ペンタンジアン錯体、

ピリジン錯体、サリチルアルデヒド錯体、サリチリデンアミン錯体、ポルフィリン錯体、チオ尿素錯体などを好ましく使用することができ、特に好ましくは、アセチルアセトン錯体である。

【0027】本発明で使用される金属酸化物とは、前記の錯体の中心金属例示の金属の酸化物である。本発明において、錯体および/または金属酸化物の超微粒子を樹脂組成物中に分散させるためには、例えば、熱可塑性樹脂と有機金属化合物の複合体を溶液ブレンドまたは熔融ブレンドにより作製する方法、重合性単量体もしくは重合性単量体溶液に有機金属化合物を溶解させて重合反応を行う事により得る方法、等の方法を挙げることができる。錯体と金属酸化物の量比は酸化分解反応によりコントロールできる。

【0028】錯体超微粒子の割合を増すためには不活性または還元性雰囲気中で分散させる事がより好ましい。また、金属酸化物の割合を増やすためには完全にまたは部分的に酸化分解することがより好ましい。すなわち、以下に示す(1)および(2)の方法を用いることができる。

(1) 熱可塑性樹脂と有機金属化合物の複合体を溶液ブレンドまたは熔融ブレンドにより作製する途中、および/または作製後に該複合体中の有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることにより熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm未満の超微粒子が分散された熱可塑性樹脂-超微粒子複合体を得る方法。

(2) 重合性単量体もしくは重合性単量体溶液に有機金属化合物を溶解させて重合反応を行う途中、および/または重合反応終了後に有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることにより熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm未満の超微粒子が分散された熱可塑性樹脂-超微粒子複合体を得る方法。

【0029】これらを分散する際、必ずしも完全に酸化分解をする事に限定されず部分的に酸化されても良い。ここで部分的に酸化されるとは有機金属化合物の一部が酸化される意味と、最終的な金属酸化物に至る以前の部分的に酸化された中間生成物の意味との両方の意味を示す。従って、樹脂中に金属酸化物の超微粒子の他に、原料となる有機金属化合物や、有機金属化合物が部分的に酸化された中間生成物が含まれていても良い。

【0030】ここで、原料となる有機金属化合物とは、アルキル基またはアリール基等の炭化水素基と金属原子間に直接の結合を有する化合物の他に、上記に列挙した錯体、金属カルボニル、並びに金属アルコキシド、さらには高分子錯体が含まれる。これらの有機金属化合物としては熱可塑性樹脂の溶解体または溶液、さらには重合性単量体に対して溶解度が高く、かつ熱、光、あるいは加水分解等の作用により容易に酸化分解されて金属酸化物を生成する有機金属化合物を好ましく使用することができ、この条件を満たすものがより好ましいが特に限定

されない。

【0031】このような有機金属化合物として、例えば、金属または金属類似元素の原子にカルボニル基、アルキル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクルペンタジエン基をはじめとするジエン基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエン基をはじめとするトリエン基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種のアルキル基またはアリール基等の炭化水素基と金属原子間に直接の結合を有する化合物、上記の錯体、特により好ましくは酸化分解されやすい錯体、金属または金属類似元素の原子に配位子としてカルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ruなどの各種金属カルボニル、さらにはアルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類を使用することができる。

【0032】高分子錯体としては不飽和結合を有する炭化水素基と金属原子間に直接の結合を有する化合物の単独重合体の他、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどの不飽和化合物との共重合体も使用することができる。また、これらの有機金属化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0033】前記の(1)の方法において溶液ブレンドとは、熱可塑性樹脂と有機金属化合物を共通溶媒に溶解させて適当な基板状に溶液を流延するか、あるいはバーコート、スピンコート、スプレー等の方法により溶液を基板状に塗布し、溶媒を蒸発させることにより、熱可塑性樹脂中に有機金属化合物が分子状に分散された複合体を調製する方法を表す。この方法では溶液ブレンドにより熱可塑性樹脂-有機金属化合物複合体を作製する途中及びまたは作製後に光照射、加熱処理、あるいは加水分解処理を行うことにより複合体中の有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることによって、最終的に樹脂組成物中に超微粒子を分散させることができる。

【0034】ここで使用される有機金属化合物は、使用する熱可塑性樹脂並びに使用する溶媒に対する溶解度が大きいほど、熱可塑性樹脂中に有機金属化合物を分子レベルで分散させることができるのでより好ましい。溶媒としてはキシレン、トルエン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン等の公知の有機化合物を溶媒として使用することができるが、一般に低沸点のものが溶媒蒸発に要する時間が短時間ですむので好ましく、さらに溶媒は使用する高分子素材に対する溶解力を考慮して適宜選択される。

【0035】また、この方法では熱可塑性樹脂-有機金属化合物複合体を作製する途中で酸化分解反応を生じさ

せるよりも、溶媒を完全に蒸発させて複合体を十分に固化させた後に有機金属化合物に酸化分解反応を生じせしめる方が、最終的に得られる金属酸化物超微粒子の平均粒径が小さく、かつ分散が複合体中で均一であるためにより好ましい。例えば、光に対して分解反応を受けやすい有機金属化合物を使用する場合においては暗所中で熱可塑性樹脂-有機金属化合物複合体を作製し、複合体が固化した後に光照射を行って酸化分解反応を行うのがよい。

【0036】前記(1)の方法で示す熔融ブレンドとは、加熱可塑化された熱可塑性樹脂に有機金属化合物を熔融状態で混練ブレンドする方法を示す。この方法では熱可塑性樹脂と有機金属化合物を熔融混練する途中において加熱処理、光照射、あるいは加水分解処理を行うことにより組成物中の有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることによって、最終的に熱可塑性樹脂中に超微粒子を分散させることができる。

【0037】この方法では熔融混練装置として、単軸あるいは多軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練装置を用いることができるが、最も効率の良い製造方法は押出機を用いて、あらかじめ熱可塑性樹脂を加熱熔融させ、押出機の途中から有機金属化合物あるいは有機溶媒に希釈した有機金属化合物溶液を注入し、混練と同時に有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解させる方法である。

【0038】また、可塑化された熱可塑性樹脂と有機金属化合物を混練した後、必要に応じて有機金属化合物の分解促進剤となる水や各種の酸化促進剤を添加して酸化反応を行ってもよい。有機金属化合物の酸化分解反応で発生するガス、あるいは有機金属化合物の揮発分は押出機にベント口を設けて、減圧脱揮することにより除去することができる。

【0039】前記(2)に示す方法は、重合性単量体もしくは重合性単量体溶液に有機金属化合物を溶解させて重合反応を行う途中、および/または重合反応終了後に有機金属化合物を完全にもしくは部分的に酸化分解せしめることにより熱可塑性樹脂に平均粒径が100nm未満の金属酸化物超微粒子を分散させる方法である。この方法では熱可塑性樹脂の原料である重合性単量体を有機金属化合物の存在下でラジカル反応で塊状重合あるいは溶液重合を行うことによって容易に得ることができる。この方法では重合中に不活性ガスを流して有機金属化合物の分解性を制御することもできる。

【0040】また、重合終了後に未反応の重合性単量体や有機金属化合物を脱揮させたり、あるいは貧溶媒中に析出させるなどの処理を行うこともできる。さらにこの方法では重合を終了させ、熱可塑性樹脂を固化させた後にさらに有機金属化合物を酸化分解反応を進行させてもよいし、得られた重合体を熔融混練機により加工する際に酸化分解反応を進行させることも可能である。

【0041】前記(1)および(2)の方法において、熱可塑性樹脂に対する有機金属化合物の配合量は使用する有機金属化合物に依存するが通常0.001~50重量%の範囲とするのが好ましく、特に0.01~30wt%が好ましい。この配合比が0.001重量%以下では効果が十分には現れず、一方、50重量%を超えると有機金属化合物の蒸気や分解ガスの対処が煩雑になったり、さらには最終的に得られる複合体中において錯体および/または金属酸化物の超微粒子の二次凝集が生じたりして超微粒子としての分散が困難になる場合がある。

【0042】本発明では、高濃度に錯体および/または金属酸化物の超微粒子が複合化された熱可塑性樹脂-超微粒子複合体は超微粒子のマスタバッチとして使用することができ、成形加工や溶融混練の過程で最終的な濃度に調製することも可能である。本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物における(C)成分の配合量は(A)熱可塑性樹脂99~40重量部と(B)難燃剤1~60重量部の合計100重量部に対して、20~0.001重量部である。

【0043】樹脂組成物中の(C)成分の配合量が0.001重量部未満では効果が安定せず、かつ顕著でないことから0.001重量部以上であることが必要である。また、20重量部を超えると樹脂組成物の機械的物性や加工性が損なわれるのみならず経済的にも好ましくない。(C)成分の好ましい配合量は(A)と(B)の合計100重量部に対して0.01重量部以上15重量部以下、さらに好ましくは0.1重量部以上10重量部以下である。

【0044】また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、その他の成分(D)として、例えば、4フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィドなどの難燃性熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート、アラミドなどの難燃性熱硬化性樹脂、カルボン酸アミド、またはメラミン、メラム、メロン、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミンなどの窒素含有化合物、無定形二酸化ケイ素もしくは表面に炭化水素化合物系のシランカップリング剤で処理した無定形二酸化ケイ素などのシリカ、シリコン樹脂等を必要に応じて配合することもできる。

【0045】さらに、(D)成分として、必要に応じて各種添加剤成分、例えば、充填材、強化材、可塑剤、滑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、抗菌剤、離型剤、などを配合することもできる。本発明の樹脂組成物の製造方法については特に限定はなく、例えば、上記(A)、(B)及び(C)成分、必要に応じてフッ素系

樹脂、難燃性熱可塑性樹脂、難燃性熱硬化性樹脂、窒素含有化合物、シリカ、シリコン樹脂および各種添加剤などの(D)成分を、所定の配合比でヘンシェルミキサーやタンブラーで混合した後、単軸あるいは多軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練装置を用いて溶融混練することにより得ることができる。また、ヘンシェルミキサーやタンブラーなどによる原料の混合を省略して各種原料を別々フィーダーを用いて溶融混練機に供給し、混練して得ることもできる。

【0046】以上のような方法により製造された本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は一般に熱可塑性樹脂の成形に用いられている公知の方法、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、真空成形などの方法によって各種成形体に成形される。また、フィルムや二軸延伸フィルム、シート、発泡シート、発泡ビーズなどに成形された後、さらに所望の成形体に成形することもできる。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。また、実施例、及び比較例において使用した(A)~(D)成分は以下に示す通りである。

(A)成分

ハイインパクトポリスチレン(HIPS)：[旭化成工業(株)製、商標；スタイロンH9302]

ポリスチレン(GPPS)：[旭化成工業(株)製、商標；スタイロンGP680]

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)：[旭化成工業(株)製、商標；スタイラックA6450]

アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS)：[旭化成工業(株)製、商標；スタイラックT8801]

ポリフェニレンエーテル(PPE)：[クロロホルム溶液の還元粘度： $\eta_{sp}/C=0.41\text{dl/g}$]

(B)成分

臭素系難燃剤：[東都化成工業(株)製、臭素化エポキシ；商標；YDB-406]

塩素系難燃剤：[ダイソー(株)製、塩素化ポリエチレン；商標；ダイソラックG235]

三酸化アンチモン：[同和鉱業(株)製、商標；アンチモブルーニ100A]

リン系難燃剤：[大八化学工業(株)製、商標；CR741C]

(C)錯体

アセチルアセトナート亜鉛：[株式会社同仁化学研究所製、商標；Zn(III)-AA]

アセチルアセトナート鉄：[株式会社同仁化学研究所製、商標；Fe(III)-AA]

(D) その他の添加剤

ステアリン酸カルシウム：〔大日化学工業（株）製、商標；ダイワックスC〕

シリコンオイル：〔信越化学工業（株）製、商標；信越シリコンKF-96-50CS〕

【0048】

【実施例1、2】表1に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、二軸押出機（2D20S、東洋精機（株））を用いて熔融混練を行い、ペレタイズを行って熱可塑性樹脂組成物を得た。ここで、混練温度（シリンダー設定温度）は200℃とした。得られた樹脂組成物のペレットから射出成形機（オートショット50D：ファナック（株）製）を用いてUL-94燃焼試験用試験短冊片（1/8インチ厚）を作製した。成形機のシリンダー設置温度は200℃とし、金型温度は60℃とした。

【0049】各組成物の難燃性評価はUL-94に準拠した垂直燃焼試験法により評価した。表1に結果を示す。表1のNo. 1～5は試験片の番号であり、t1並びにt2はそれぞれ1回目並びに2回目の接炎後の残炎時間を示す。また（d）の表示は火炎がドリップして消火したことを示す。実施例1はアセチルアセトナート亜鉛を配合しない場合（比較例2）に比べて総残炎時間（5本の試験片のt1及びt2の総和）が減少しており、アセチルアセトナート亜鉛が配合されることにより難燃性が向上していることがわかる。

【0050】また、実施例2についてもアセチルアセトナート亜鉛を配合しない場合（比較例3）に比べて総残炎時間が著しく減少しており、アセチルアセトナート亜鉛が配合されることにより難燃性が向上していることがわかる。特に、実施例2と比較例3に対して一回目の接炎後の残炎時間（t1）を比較すると、実施例2は5本の試験片に対していずれも1秒前後であるのに対して、比較例3は30～60秒であり、難燃性が顕著に向上していることがわかる。

【0051】

【比較例1】表1に示すように、実施例1よりも臭素系難燃剤および三酸化アンチモンの配合量を増やした樹脂組成物を実施例1と同様に二軸押出機により調製し、射出成形により燃焼試験用短冊片を作製し、燃焼試験を行った。UL-94燃焼試験判定はV-0であったが、総残炎時間は実施例1より増大した。

【0052】

【比較例2、3】表1に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、実施例1と同様に二軸押出機を用いて樹脂組成物を調製し、射出成形により燃焼試験用短冊片を作製し、燃焼試験を行った。結果を表1に示す。

【0053】

【実施例3、4】表2中に記載の酸化鉄マスターバッチ1（酸化鉄MB1）は以下の手順で作製した。AS樹脂

（旭化成工業（株）製、商標 スタイラック789H）100grをクロロホルム1,000mlに完全に溶解させ、更にペンタカルボニル鉄（ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ）を排気装置のある暗所中で50g加えて均一溶液とし、さらに溶液を複数個のガラスシャーレー上に流延し、暗所中で溶媒を5日間自然蒸発させることによりAS- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 複合膜を得た。得られた複合膜を太陽光に5時間暴露し、さらに100℃で5時間熱処理を行うことにより複合膜中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を酸化分解させ、AS- Fe_2O_3 超微粒子複合膜を得た。

【0054】図1は、暗所中で作製したAS- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 複合膜（曲線1）、並びに酸化分解処理により得られたAS- Fe_2O_3 複合膜（曲線2）の赤外吸収スペクトルである。酸化分解処理により $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のカルボニル伸縮に帰属される2,000 cm^{-1} の吸収が消失し、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が酸化分解されたことがわかる。

【0055】得られたAS- Fe_2O_3 超微粒子複合膜中の Fe_2O_3 超微粒子の含有量を熱重量天秤（TGA、パーキンエルマー社製；TAS7）を用いて空気気流中の900℃における熱分解残渣量から評価した結果、2.1wt%であった。また、透過型電子顕微鏡（TEM）に基づいて複合膜中の Fe_2O_3 超微粒子の平均粒径を評価した結果、平均粒径は12nmであり、また、二次凝集体は見られなかった。

【0056】表2に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、二軸押出機を用いて熔融混練を行い、ペレタイズを行って熱可塑性樹脂組成物を得た。ここで、混練温度は200℃とした。さらに、得られた樹脂組成物のペレットから射出成形機を用いてUL-94燃焼試験用試験短冊片（1/12インチ厚）を作製した。成形機のシリンダー設置温度は200℃とし、金型温度は60℃とした。

【0057】難燃性評価結果を表2に示す。実施例3は、超微粒子酸化鉄マスターバッチを配合しない場合（比較例4）に比べて総残炎時間が減少しており、超微粒子酸化鉄が配合されることにより難燃性が向上していることがわかる。また、実施例4についても超微粒子酸化鉄マスターバッチを配合しない場合（比較例5）に比べて総残炎時間が著しく減少しており、超微粒子酸化鉄が配合されることにより難燃性が向上していることがわかる。

【0058】また、比較例5では火炎のドリップがあるのに対して、実施例4では火炎のドリップが見られなかった。

【0059】

【比較例4、5】表2に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、実施例3、4と同様に二軸押出機を用いて樹脂組成物を調製し、射出成形により燃焼試験用短冊片を作製し、燃焼試験を行った。結果を表2に示す。

【0060】

【比較例6】表2中に記載の酸化鉄マスターバッチ2（酸化鉄MB2）は以下の手順で作製した。AS樹脂（スタイラック789H）95重量部に対して市販の酸化鉄（日本レアメタル（株）製、平均粒径100nm）を5重量部配合し、二軸押出機を用いて熔融混練を行い、ペレタイズを行って酸化鉄マスターバッチを作製した。

【0061】表2に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、実施例3、4と同様に二軸押出機を用いて樹脂組成物のペレットを得、さらに射出成形により難燃試験用短冊片を作製し、難燃性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0062】

【実施例5、6】表3に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、二軸押出機を用いて熔融混練を行い、ペレタイズを行って熱可塑性樹脂組成物を得た。ここで、混練温度は310℃とした。さらに得られた樹脂組成物の

ペレットから射出成形機を用いてUL-94燃焼試験用試験短冊片（1/8インチ厚）を作製した。成形機のシリンダー設置温度は230℃とし、金型温度は60℃とした。

【0063】難燃性評価結果を表3に示す。実施例5、6は火炎のドリップが見られなかった。一方、アセチルアセトナート鉄を配合しない場合（比較例7、8）は火炎のドリップが見られる。従って、アセチルアセトナート鉄を配合することによりドリップ抑制効果が得られたことがわかる。

【0064】

【比較例7、8】表2に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、実施例5、6と同様に二軸押出機を用いて樹脂組成物を調製し、射出成形により燃焼試験用短冊片を作製し、燃焼試験を行った。結果を表3に示す。

【0065】

【表1】

| | | | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------------|--------------|-------------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| 樹脂組成物の組成 (重量部) | (A) 熱可塑性樹脂 1 | HIPS | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 熱可塑性樹脂 2 | GPPS | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | (B) 難燃剤 1 | 臭素系難燃剤 | 16 | 11 | 21 | 16 | 11 |
| | 難燃剤 2 | 塩素系難燃剤 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | 難燃剤 3 | 三酸化アンチモン | 4.5 | 3 | 6 | 4.5 | 3 |
| | (C) 金属錯体 1 | アセチルアセトナート鉄 | 1.5 | 1.5 | 0 | 0 | 0 |
| | (D) その他の成分 | ステアリン酸カルシウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 難燃性 (1/8インチ短冊) | N o. 1 | t 1 (秒) | 0.83 | 0.84 | 1.9 | 1.16 | 33.53 (d) |
| | | t 2 (秒) | 0.78 | 10.72 (d) | 1.75 | 5.57 | 31.59 |
| | N o. 2 | t 1 (秒) | 0.89 | 1.49 | 1.28 | 2.26 | 65.36 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.13 | 20.4 (d) | 1.28 | 1.99 | 16.31 (d) |
| | N o. 3 | t 1 (秒) | 1.29 | 1.04 | 2.3 | 1.22 | 30.64 (d) |
| | | t 2 (秒) | 2.35 | 9.21 (d) | 1.68 | 2.65 | 28.25 (d) |
| | N o. 4 | t 1 (秒) | 1.04 | 0.87 | 1.64 | 0.88 | 62.72 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.08 | 17.95 (d) | 0.95 | 2.3 | 13.83 (d) |
| | N o. 5 | t 1 (秒) | 0.95 | 0.89 | 1.09 | 1.05 | 53.19 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.02 | 8.41 (d) | 1.27 | 11.59 | 11.36 (d) |
| | 総残炎時間 (秒) | | 11.36 | 71.82 | 15.12 | 30.67 | 346.78 |
| | 5 本中の滴下本数 | | 0/5 | 5/5 | 0/5 | 0/5 | 5/5 |
| | UL-94 判定 | | V-0 | V-2 | V-0 | V-1 | OUT |

【0066】

【表2】

| | | | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|--------------------|--------------|-------------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| 樹脂組成物の組成 (重量部) | (A) 熱可塑性樹脂 3 | ABS | 45 | 45 | 50 | 50 | 50 |
| | 熱可塑性樹脂 4 | AS | 45 | 45 | 50 | 50 | 50 |
| | (B) 難燃剤 1 | 臭素系難燃剤 | 16 | 11 | 16 | 11 | 11 |
| | 難燃剤 2 | 塩素系難燃剤 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | 難燃剤 3 | 三酸化アンチモン | 4.5 | 3 | 4.5 | 3 | 3 |
| | (C) 金属酸化物 1 | 酸化鉄 MB 1 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| | 金属酸化物 2 | 酸化鉄 MB 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | (D) その他の成分 | ステアリン酸カルシウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 難燃性 (1/12インチ短冊) | No. 1 | t 1 (秒) | 1.3 | 11.92 | 17.21 | 33.53 (d) | 34.94 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.32 | 1.52 | 2.35 | 31.59 | 27.34 |
| | No. 2 | t 1 (秒) | 2.21 | 16.34 | 2.37 | 65.36 (d) | 55.43 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.31 | 22.3 | 15.12 | 16.31 | 20.32 (d) |
| | No. 3 | t 1 (秒) | 0.98 | 15.34 | 3.87 | 30.64 | 26.54 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.12 | 1.32 | 7.21 | 28.25 (d) | 32.56 (d) |
| | No. 4 | t 1 (秒) | 1.23 | 2.65 | 2.03 | 62.73 (d) | 58.34 (d) |
| | | t 2 (秒) | 0.89 | 6.86 | 2.33 | 15.65 | 15.22 (d) |
| | No. 5 | t 1 (秒) | 0.87 | 1.23 | 1.64 | 53.19 (d) | 55.67 (d) |
| | | t 2 (秒) | 1.15 | 2.45 | 8.94 | 11.34 | 12.32 (d) |
| | 総残炭時間 (秒) | | 12.38 | 81.93 | 83.07 | 348.59 | 338.68 |
| | 5 本中の落下本数 | | 0/5 | 0/5 | 0/5 | 5/5 | 5/5 |
| | UL-94 判定 | | V-0 | V-1 | V-1 | OUT | OUT |

【0067】

【表3】

| | | | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|-------------------|--------------|------------|-------|-------|-----------|-----------|
| 樹脂組成物の組成 (重量部) | (A) 熱可塑性樹脂 1 | HIPS | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | 熱可塑性樹脂 2 | GPPS | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | 熱可塑性樹脂 6 | PPE | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | (B) 難燃剤 4 | リン系難燃剤 | 12 | 10 | 12 | 10 |
| | (C) 金属錯体 2 | 7セピル7ヒトット鉄 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| | (D) その他の成分 | シリコンオイル | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 難燃性 (1/8インチ短冊) | No. 1 | t 1 (秒) | 3.81 | 6.51 | 2.18 | 17.62 |
| | | t 2 (秒) | 11.26 | 5.04 | 8.42 | 4.11 |
| | No. 2 | t 1 (秒) | 8.28 | 6.41 | 7.34 | 6.97 |
| | | t 2 (秒) | 4.21 | 13.52 | 10.23 | 7.46 (d) |
| | No. 3 | t 1 (秒) | 13.16 | 4.77 | 2.33 | 5.35 |
| | | t 2 (秒) | 6.12 | 16.9 | 8.29 | 8.12 |
| | No. 4 | t 1 (秒) | 3.64 | 16.08 | 2.03 | 13.28 (d) |
| | | t 2 (秒) | 11.04 | 5.87 | 19.96 (d) | 7.68 |
| | No. 5 | t 1 (秒) | 5.53 | 11.17 | 5.6 | 5.24 |
| | | t 2 (秒) | 6.82 | 10.09 | 20.23 (d) | 20.02 (d) |
| | 総残炭時間 (秒) | | 73.67 | 96.46 | 86.81 | 85.85 |
| | 5 本中の落下本数 | | 0/5 | 0/5 | 2/5 | 3/5 |
| | UL-94 判定 | | V-1 | V-1 | V-2 | V-2 |

【0068】

【発明の効果】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は少量の難燃剤の添加でも充分な難燃性を得ることができるために、燃焼時あるいは成形加工時のガス発生量を低減させることが可能である。さらに、熱可塑性樹脂が有する機械的特性や成形性も維持することができる。

【0069】従って、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は広範囲の用途に適用可能であり、特に、テレビ用部品、電話機用部品、CDラジオカセット用部品、電気掃除機用部品、扇風機用部品、エアコンディショナー用

部品、事務機プリンター部品、パーソナルコンピュータ用部品、パーソナルコンピュータ用キーボード部品、VCRカセットテープ用部品、オーディオカセットテープ用部品、複写機用部品、などの各種のOA機器や家電製品、建材、自動車用部品などの幅広い用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるAS-Fe(CO)₅複合膜(曲線1)およびAS-Fe₂O₃複合膜(曲線2)の赤外吸収スペクトルである。

【図1】

